

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-237971

(43)Date of publication of application : 26.08.1992

(51)Int.Cl.

H01M 10/40
H01M 4/02
H01M 4/58

(21)Application number : 03-018477

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 17.01.1991

(72)Inventor : OZAKI YOSHIYUKI
EDA NOBUO
MORITA TERUYOSHI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a nonaqueous electrode secondary battery with high voltage, high energy density and an excellent cycle characteristic by improving a negative electrode material.

CONSTITUTION: A nonaqueous electrolyte secondary battery is constituted of a positive electrode made of a lithium-containing composite oxide, a nonaqueous electrolyte, and a rechargeable negative electrode, and the negative electrode is made of a composite carbon material of a graphite material of spherical grains and a carbon material. Mesocarbon micro-beads or spherical cokes made of fluid cokes or gilsonite cokes are preferable for the graphite material, and the material with the plane interval of the plane 002 (d002) 3.42Å or below by the X-ray wide angle analysis method is satisfactory. When carbon fibers are mixed, the strength of a negative electrode mix is increased, and the expansion or breakage of a molding can be suppressed.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

[of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-237971

(43)公開日 平成4年(1992)8月26日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 M 10/40	Z 8939-4K			
4/02	D 8939-4K			
4/58		8222-4K		

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-18477

(22)出願日 平成3年(1991)1月17日

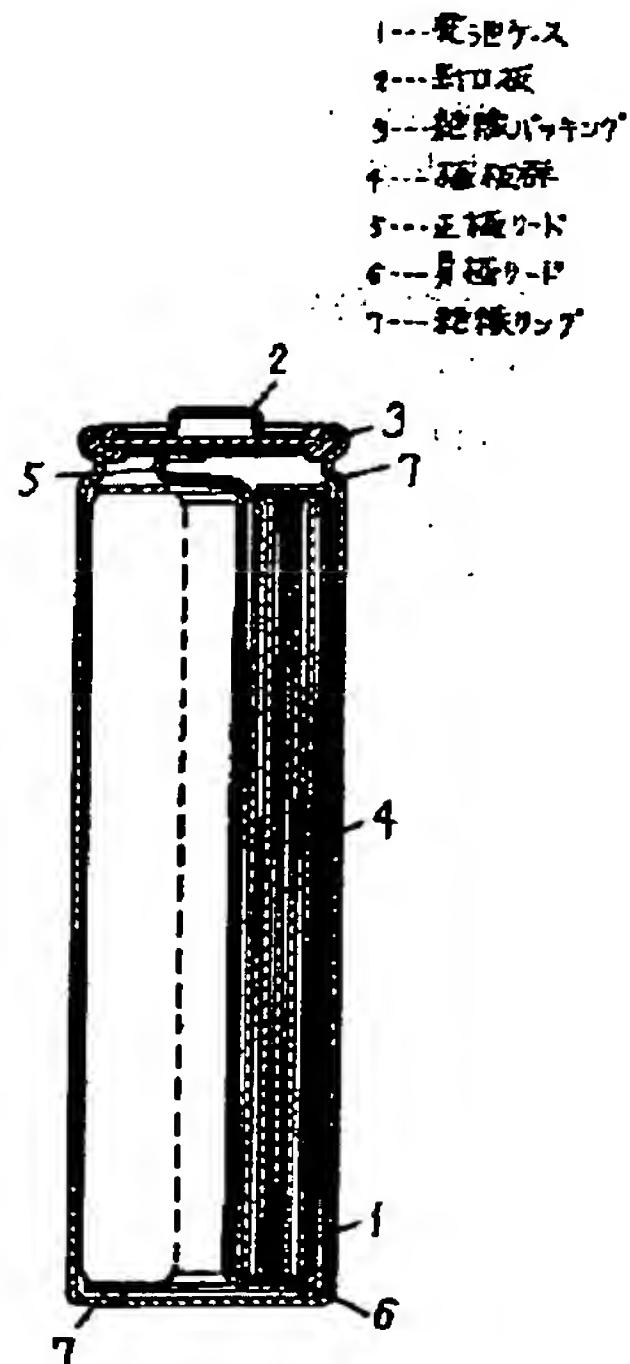
(71)出願人 000005821
松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地
(72)発明者 尾崎 義幸
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72)発明者 江田 信夫
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72)発明者 守田 彰克
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(74)代理人 弁理士 小鍛治 明 (外2名)

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57)【要約】

【目的】 負極材料の改良により、高電圧、高エネルギー密度でサイクル特性にも優れた非水電解液二次電池を提供する。

【構成】 リチウム含有複合酸化物からなる正極と、非水電解液と、再充電可能な負極とからなり、前記負極を球状粒子よりなる黒鉛材料と炭素材料との複合炭素材で構成する。黒鉛材料としてはメソカーボンマイクロビースト、フリュードコーラス、ギルソナイトコーラスからなる球状コーラスが好ましく、X線広角解析法による002面の面間隔(d002)が3.42Å以下のものが良好である。また炭素繊維の混入により負極合剤の強度を高め、成形体の膨潤、破壊を抑制できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】リチウム含有複合酸化物からなる正極と、非水電解液と、再充電可能な負極とを備えた非水電解液二次電池において、前記負極は球状粒子よりなる黒鉛材料と炭素繊維とで構成された複合炭素材である非水電解液二次電池。

【請求項2】黒鉛材料が、ピッチの炭素化過程で生じるメソフェーズ小球体を原料としたメソカーボンマイクロビーズ、あるいはフリュードコーカス、ギルソナイトコーカスからなる球状コーカスから選ばれた少なくとも1つであり、これらに熱処理を施すことによって黒鉛化したものである請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】黒鉛材料は、X線広角回折法による002面の面間隔(d002)が、3.42 Å以下である請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】リチウム含有複合酸化物からなる正極と、非水電解液と、再充電可能な負極とを備えた非水電解液二次電池において、前記負極は球状粒子よりなる黒鉛材料と炭素繊維との複合炭素材からなり、前記炭素繊維の混合比が、黒鉛材料に対して重量比で20%以下である非水電解液二次電池。

【請求項5】複合炭素材における炭素繊維の混合比が黒鉛材料の5~20%である請求項4記載の非水電解液二次電池。

【請求項6】複合炭素材における炭素繊維が気相成長系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、PAN系炭素繊維のいずれかである請求項4記載の非水電解液二次電池。

【請求項7】リチウム含有複合酸化物からなる正極と、非水電解液と、再充電可能な負極とを備え、前記負極は球状粒子よりなるメソカーボンマイクロビーズと気相成長系炭素繊維の混合量はメソカーボンマイクロビーンズに対して5~15重量%である非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非水電解液二次電池、さらに詳しくは小形、軽量で新規な二次電池の負極に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、民生用電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでいる。これにつれて駆動用電源を担う小形、軽量で、かつ高エネルギー密度を有する二次電池への要望も高まっている。このような観点から、非水系二次電池、特にリチウム二次電池は、とりわけ高電圧、高エネルギー密度を有する電池としてその期待は大きく、開発が急がれている。

【0003】従来、リチウム二次電池の正極活物質には、二酸化マンガン、五酸化バナジウム、二硫化チタンなどが用いられていた。これらの正極と、リチウム負極および有機電解液とで電池を構成し、充放電を繰り返していた。ところが、一般に負極にリチウム金属を用いた

二次電池では充電時に生成するデンドライト状リチウムによる内部短絡や活物質と電解液の副反応といった課題が二次電池化への大きな障害となっている。更には、高率充放電特性や過放電特性においても満足するものが見い出されていない。

【0004】また昨今、リチウム電池の安全性が厳しく指摘されており、負極にリチウム金属あるいはリチウム合金を用いた電池系においては安全性の確保が非常に困難な状態にある。

10 【0005】一方、層状化合物のインターラーション反応を利用した新しいタイプの電極活物質が注目を集めしており、古くから黒鉛層間化合物が二次電池の電極材料として用いられている。特に、 C_1O_4^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- イオン等のアニオンを取りこんだ黒鉛層間化合物は正極として用いられる。

【0006】一方、 Li^+ 、 Na^+ 等のカチオンを取りこんだ黒鉛層間化合物は、負極として考えられている。しかしカチオンを取りこんだ黒鉛層間化合物は極めて不安定であり、天然黒鉛や人造黒鉛を負極として用いた場合、電池としての安定性に欠けると共に容量も低い。さらには電解液の分解を伴うために、リチウム負極の代替となり得るものではなかった。

【0007】最近になって、各種炭化水素あるいは高分子材料を炭素化して得られた疑黒鉛材料のカチオンドープ体が負極として有効であり、利用率が比較的高く電池としての安定性に優れることが見いだされた。そしてこれを用いた小形、軽量の二次電池について盛んに研究が行われている。

【0008】一方、炭素材を負極に用いることに伴い、正極活物質としては、より高電圧を有し、かつ Li^+ を含む化合物である LiCoO_2 や LiMn_2O_4 、更にはこれらの Co および Mn の一部を他の元素で置換した複合酸化物を用いることが提案されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】前述のようなある程度の乱層構造を有した疑黒鉛材料を負極材に用いた場合のリチウムの吸蔵および放出量を求めたところ、100~150 mAh/g carbonの容量しか得られず、また充放電に伴う炭素極の分極が大きくなる。従って、40 例えれば LiCoO_2 などの正極と組み合わせた場合、満足のいく容量、電圧を得ることは困難である。

【0010】一方、高結晶性の黒鉛材料を負極材に用いた場合、充電時に黒鉛電極表面で電解液によるガス発生が起こり、リチウムのインターラーション反応は進みにくいことが報告されている。しかしコーカスの高温焼成体などは、若干のガス発生は伴うものの、比較的高容量(200~250 mAh/g)を与えることが見いだされている。しかしながら充放電に伴い黒鉛のC軸方向の膨脹および収縮が大きいために成形体が膨潤し、元の形状を維持できなくなる。従って、サイクル特

性に問題がある。

【0011】本発明は、上記のような従来の問題を解消し、高電圧、高容量を有し、かつサイクル特性に優れた非水電解液二次電池を提供することを目的としている。

【0012】

【課題を解決するための手段】これらの課題を解決するため本発明は、負極に球状粒子からなる黒鉛材料、好ましくはX線広角解析法による002面の面間隔(d002)が3.42Å以下の黒鉛と炭素繊維からなる複合炭素材を用いることによって、負極合剤の強度を高め充放電に伴う成形体の膨潤、破壊を防いだものである。

【0013】一般に、化学的に黒鉛層間にインターラートされ得るリチウムの量は、炭素6原子に対しリチウム1原子が挿入された第1ステージの黒鉛層間化合物C₆Liが上限であると報告されており、その場合活性質は372mAh/gの容量を持つことになる。上述のような疑黒鉛材料を用いた場合、黒鉛の層状構造が未発達であるためにインターラートされ得るリチウム量は少なく、また充放電反応は金属リチウムに対して貴な1.0V付近の電位で進行するために負極材料として適するものではなかった。コークスの高温焼成体を負極に使用した場合、コークスの種類によっては初期200~250mAh/gの容量を有することを見い出した。

【0014】そこで、本発明者らは炭素材粒子の形状を検討した結果、負極黒鉛材には球状粒子からなる黒鉛材料が好ましく、フリュードコークス、ギルソナイトコークスなどの球状コークスあるいはピッチの炭素化過程で生じるメソフェーズ小球体を原料としたメソカーボンマイクロビーズが使用できることがわかった。これらはいずれもその黒鉛化度が重要な因子であり、002面の面間隔(d002)が3.42Å以下が良く、さらに好ましくは3.40Å以下である。おおむね3.43Å以上の疑黒鉛質の状態では他の疑黒鉛材料の場合と同様に容量が少なく、炭素極としての分極が大きくなる。

【0015】しかしながら上述の球状粒子からなる黒鉛材料を負極に用いた場合、初期は200~250mAh/gの高容量を有するが、充放電に伴い成形体の膨潤、破壊が見られ、サイクルに伴う容量劣化が大きくなる。

【0016】そこで本発明者らは上記黒鉛材料に炭素繊維を混合し複合炭素材とすることによって、負極合剤の強度を高め、成形体の膨潤、破壊を防ぐことによって上述の問題点を解決した。

【0017】本発明で用いる炭素繊維の一例を示せば、気相成長系炭素繊維が挙げられる。この気相成長系炭素繊維は、ベンゼン、メタン、プロパンなどの炭化水素をFe、Ni、Coなどの触媒基板の存在下で気相熱分解させて、基板上に堆積成長させた繊維である。他の例を示せば石油系、石炭系のピッチを原料として紡糸、炭素化を行ったピッチ系炭素繊維、ポリアクリロニトリルを原料としたPAN系炭素繊維などが使用できる。

【0018】また本発明においては、黒鉛材料と炭素繊維との混合比が重要であり、上記複合炭素材における炭素繊維の添加量は黒鉛材料に対して、5重量%以上20重量%が良く、さらに好ましくは5重量%以上15重量%以下である。

【0019】5重量%未満では炭素繊維の効果を充分に生かすことができず、サイクル特性が悪くなる。また20重量%を越えた場合は黒鉛の充填密度が減少して電池としての容量が低下する。

10 【0020】一方、正極にはリチウムイオンを含む化合物であるLiCoO₂やLiMn₂O₄、さらには両者のCoあるいはMnの一部を他の元素、例えばCo, Mn, Fe, Niなどで置換した複合酸化物が使用できる。上記複合酸化物は、例えばリチウムやコバルトの炭酸塩あるいは酸化物を原料として、目的組成に応じてこれらを混合、焼成することによって容易に得ることができる。勿論他の原料を用いた場合においても同様に合成できる。通常その焼成温度は650℃~1200℃の間で設定される。

20 【0021】電解液、セパレータについては特に限定されるものではなく、従来より公知のものが何れも使用できる。

【0022】

【作用】本発明による球状粒子からなる黒鉛材料は、その形状が球状であることがリチウムのインターラーション/デインターラーション反応に適しており、他の黒鉛材料に比べて電解液の分解などの副反応が比較的起こりにくい。しかしながら充放電サイクルに伴い負極成形体の膨潤が見られ、粒子間の接触が悪くなるために容量劣化が顕著となる。

30 【0023】そこで上述の黒鉛材料に炭素繊維を混合、分散させることによって合剤の強度を高め粒子間の接触を良好に保つことによって、サイクルに伴う容量劣化を防ぐことができた。

【0024】黒鉛/炭素繊維の複合材料は一般に構造材料としての炭素材料を考えた場合、高強度、高弾性率を有する材料として広く用いられている。本発明においてはこの考え方を電池の負極電極材料に応用したものである。

40 【0025】従って、この負極をリチウム含有複合酸化物からなる正極と組み合わせることによって高電圧、高容量を有し、かつサイクル特性にも優れた二次電池を得ることが可能となる。

【0026】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳しく述べる。図1に本実施例で用いた円筒形電池の縦断面図を示す。図において、1は耐有機電解液性のステンレス鋼板を加工した電池ケース、2は安全弁を設けた封口板、3は絶縁パッキングを示す。4は極板群であり、正極および負極がセパレータを介して複数回巻き戻して巻回されてケー

ス1内に収納されている。そして上記正極からは正極リード5が引き出されて封口板2に接続され、負極からは負極リード6が引き出されて電池ケース1の底部に接続されている。7は絶縁リングで極板群4の上下部にそれぞれ設けられている。以下正、負極板、電解液等について詳しく説明する。

【0027】正極はLi₂CO₃とCoCO₃とを混合し、900℃で10時間焼成して合成したLiCoO₂の粉末100重量部に、アセチレンブラック3重量部、グラファイト4重量部、フッ素樹脂系接着剤7重量部を混合し、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状にした。このペーストを厚さ0.03mmのアルミ箔の両面に塗着し、乾燥後圧延して厚さ0.18mm、幅40mm、長さ260mmの極板とした。

【0028】負極は2800℃での熱処理を施したメソカーボンマイクロビーズ(d002=3.37Å)（以下、MCMBと略称する。）と気相成長系炭素繊維(d002=3.42Å)（以下、VGCFと略称する。）あるいはピッチ系炭素繊維(d002=3.45Å)を表1に示すような混合比で混合し、炭素材100重量部に、フッ素樹脂系接着剤10重量部を混合し、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状にした。そしてこのペーストを厚さ0.02mmの銅箔の両面に塗着し、乾燥後圧延して厚さ0.19mm、幅40mm、長さ280mmの極板とした。

【0029】そして正、負極板それぞれにリードを取りつけ、厚さ0.025mm、幅46mm、長さ700mmのポリプロピレン製のセパレータを介して渦巻状に巻回し、直径13.8mm、高さ50mmの電池ケース内*30

*に収納した。電解液には炭酸プロピレンと炭酸エチレンの等容積混合溶媒に、過塩素酸リチウムを1モル/1の割合で溶解したものを用いた。そしてこの電池を封口する前に充放電操作を行い、発生したガスを真空ドで充分に脱気した後封口し、試験電池とした。そしてこれらの試験電池を充放電電流100mA h、充電終止電圧4.1V、放電終止電圧3.0Vの条件下で定電流充放電試験を行った。そのサイクル特性の比較を図2に示した。

【0030】炭素繊維を含まない電池1では初期の容量は500mA h以上と大きいが、サイクルに伴う容量劣化が著しい。一方、VGCFあるいはピッチ系炭素繊維を5~15重量%混合した複合炭素材を用いた電池2~4では高容量を維持したままサイクルに伴う容量劣化が極めて少ないことがわかる。VGCFを25重量%含んだ電池5においてはサイクル特性は比較的良好であるものの、容量が極端に小さくなってしまう。これはVGCFが支配的になったために、合剤の充填量が減少したことによるものである。平均放電電圧はいずれの場合も約3.7Vであった。

【0031】また同一条件で構成を行った試験電池1~5を10サイクル目の充電時に試験を中止し、電池を分解して負極板を観察した。その結果、電池1では合剤の膨潤、崩れが目立ち、元の形状を維持することが不可能であった。

【0032】一方、炭素繊維を混合した複合系である電池2~5では合剤の膨潤、崩壊といった目立った変化は観察されず、充放電に伴う黒鉛材の膨脹および収縮に対して充分に耐え得ることがわかった。

【0033】

【表1】

	MCMBに対する炭素繊維の混合比(重量%)	炭素繊維の種類
電池1	0	-
電池2	5	VGCF
電池3	5	ピッチ系炭素繊維
電池4	15	VGCF
電池5	25	VGCF

図3に本実施例で用いたメソカーボンマイクロビーズ(MCMB)の走査型電子顕微鏡写真1000倍と3000倍を示す。なおフリュードコークス、ギルソナイトコークスなどの球状コークスを用いた場合でも、さらにはこれらの混合物を用いた場合も同様の効果が得られた。

【0034】本実施例では負極の黒鉛材料にMCMBを使用したが、フリュードコークス、ギルソナイトコークスなどの球状コークスを用いた場合でも、さらにはこれらの混合物を用いた場合も同様の効果が得られた。

50 【0035】(比較例1)実施例における、MCMBの

代わりに市販の鱗状天然黒鉛 ($d_{002} = 3.36\text{ \AA}$) を使用し、VGCFを5重量%混合した複合炭素材を負極に用いた以外は全く実施例と同一条件で構成を行い、比較例1の電池とした。

【0036】(比較例2) 実施例における、MCMBの代わりに2800°Cでの熱処理を施したニードルコークス ($d_{002} = 3.37\text{ \AA}$) を使用し、VGCFを5重量%混合した複合炭素材を負極に用いた以外は全く実施例と同一条件で構成を行い、比較例2の電池とした。

【0037】比較例1および2の電池を実施例と同一条件で充放電試験を行った。比較例1の電池では、初期の充電時に電解液の分解によるガス発生が大きく、負極へのリチウムのインターライクション反応はほとんど進行せず、50mA h以下の容量しか得られなかつた。また充電後の負極板を観察したところ、合剤の膨潤、崩壊が著しく観察された。

【0038】比較例2の電池では、初期は300mA h程度の容量が得られたが、サイクルに伴う容量劣化が著しく、炭素繊維を複合化した効果が得られなかつた。充電後の負極板を観察したところ、やはり合剤の膨潤、く 20

ずれが見られた。

【0039】

【発明の効果】以上のお説明から明らかのように、負極に球状粒子からなる黒鉛質材料と炭素繊維とからなる複合炭素材を用いた本発明による非水電解液二次電池は、高電圧、高容量を有し、サイクル特性にも優れた二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例における円筒形電池の縦断面図

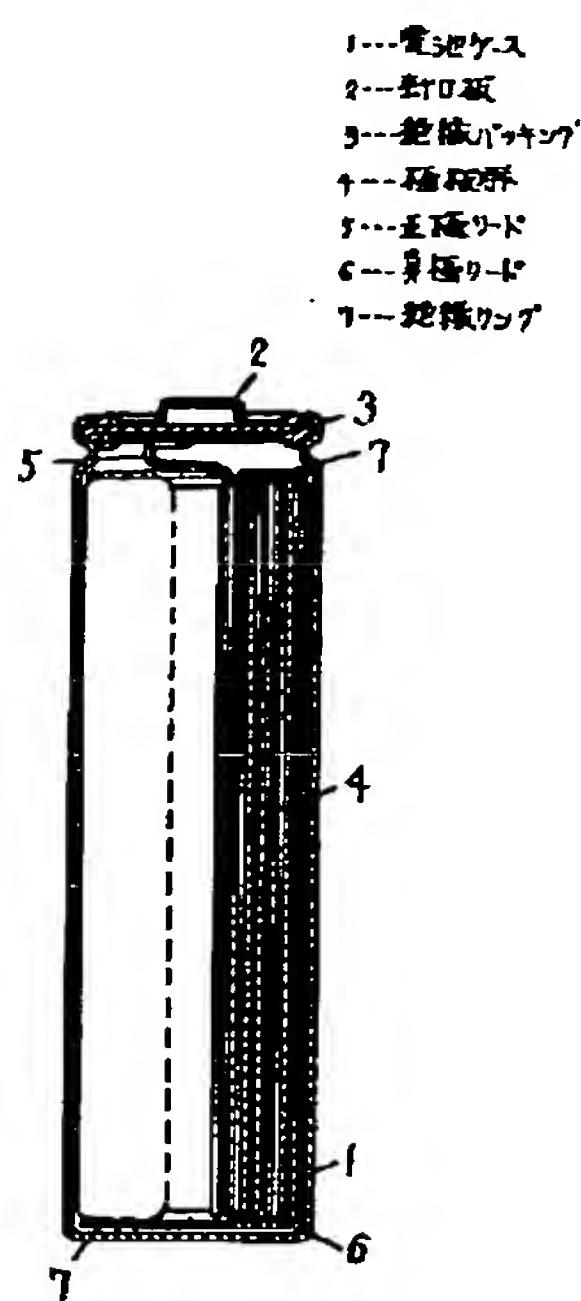
【図2】サイクル特性の比較を示す図

【図3】球状粒子からなる黒鉛材の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真

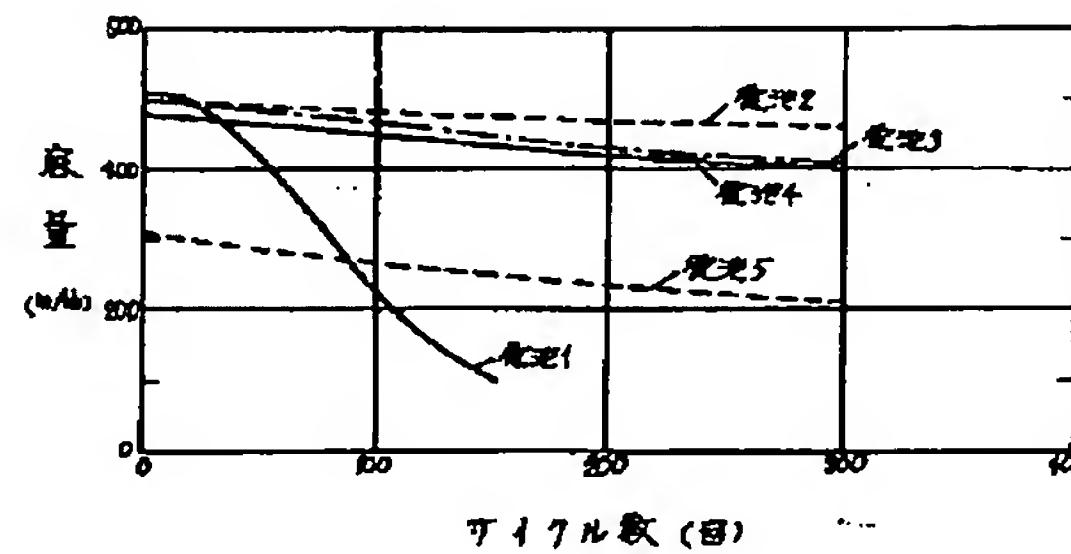
【符号の説明】

- 1 電池ケース
- 2 封口板
- 3 絶縁パッキング
- 4 極板
- 5 正極リード
- 6 負極リード
- 7 絶縁リング

【図1】



【図2】



(6)

特開平4-237971

【図3】

